

PN - JP6049680 A 19940222
AP - JP19920209025 19920805
PA - MASANOBU ISAKI; others: 03
IN - ISAKI MASANOBU; others: 05
I - C25D3/56
TI - IRON-CARBON ALLOY ELECTROPLATING BATH
AB - PURPOSE: To obtain a smooth and high-hardness iron-carbon alloy film over a wide current density range and with high current efficiency by using a plating bath contg. a $\geq 2C$ aliphatic monocarboxylic acid and an aliphatic carboxylic acid having 1 or 0 hydroxyl group.
- CONSTITUTION: This electroplating bath to be used consists of an aq. soln. contg. an iron salt, $\geq 2C$ aliphatic monocarboxylic acid and ≥ 1 kind of compd. among aliphatic dicarboxylic acids contg. one or no hydroxyl group, or the electroplating bath contg. a reducing agent is used. Acetic acid, propionic acid, etc., are exemplified as the $\geq 2C$ aliphatic monocarboxylic acid and malic acid, malonic acid, succinic acid, etc., as the aliphatic dicarboxylic acids. contg. one or no hydroxyl group.
GR - C1206
ABV - 018285
ABD - 19940531

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49680

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 25 D 3/56

A

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-209025

(22)出願日 平成4年(1992)8月5日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年3月10日
社団法人表面技術協会発行の「第85回講演大会・講演要
旨集」に発表

(71)出願人 592169518

伊▲崎▼ 昌伸

奈良県北▲葛▼城郡河合町久美ヶ丘1丁目
4番地1

(71)出願人 592169529

藤原 裕

大阪府大阪市北区長柄東1丁目2-12-
407

(71)出願人 592169530

榎本 英彦

大阪府大阪市阿倍野区天王寺町北3-5-
25-706

(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

最終頁に続ぐ

(54)【発明の名称】 鉄-炭素合金電気めっき浴

(57)【要約】

【目的】幅広い電流密度範囲において、良好な外観で平
滑な高硬度鉄-炭素合金めっき皮膜を形成し得る鉄-炭
素合金電気めっき浴を提供する。

【構成】(a)鉄塩、並びに(b)炭素数2以上で水酸
基を含まない脂肪族モノカルボン酸、及び水酸基を一つ
含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸から選ばれた少
なくとも一種の化合物、を含有することを特徴とする鉄
-炭素合金電気めっき浴、並びに該めっき浴に(c)還
元剤を添加した鉄-炭素合金電気めっき浴。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 鉄塩、並びに (b) 炭素数2以上の脂肪族モノカルボン酸及び水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸から選ばれた少なくとも一種の化合物、を含有する水溶液からなることを特徴とする鉄一炭素合金電気めっき浴。

【請求項2】 (a) 鉄塩、(b) 炭素数2以上の脂肪族モノカルボン酸及び水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸から選ばれた少なくとも一種の化合物、並びに (c) 還元剤、を含有する水溶液からなることを特徴とする鉄一炭素合金電気めっき浴。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、鉄一炭素合金電気めっき浴に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 現在、鉄めっきは、ガラスモールド、レコードスタンプ、印刷版等の耐摩耗用部品の電鋳や鉄鋼部品の補修などに用いられており、めっき浴としては、工業的には、硫酸浴、塩化物浴、ホウフッ化物浴等が使用されている。これらのめっき浴から得られる鉄めっき皮膜の硬度は、Hv 150~500程度であり、耐摩耗用皮膜として広く用いられているクロムめっきやニッケルーリン合金めっきに比べると低硬度である。このため、電析鉄膜の硬度を増加させる目的で膜中の鉄の水酸化物の共析や炭素共析による鉄一炭素合金化等が検討されてきた。

【0003】 水溶液からの鉄一炭素合金膜の電析については、ゴーギッシュ・クルーシンらが、塩化ナトリウムとクエン酸を添加した硫酸第一鉄水溶液、又はグリセロールと砂糖を添加した塩化第一鉄水溶液から炭素を0.6~0.7重量%含有する鉄一炭素合金膜が得られ、この合金膜はHv 1000の硬度を示すことを報告している。しかしながら、このめっき浴は、電流効率が0.8%と非常に低いために実用的ではなく、工業的な応用には不適当である。

【0004】 また、伊崎らは、少量のクエン酸とL-アスコルビン酸を添加した硫酸第一鉄水溶液から約70%の電流効率でHv約800以上の鉄一炭素合金膜が得れることを報告している(表面技術、Vol. 40, No. 11, 1989, 1304-1305)。このめっき浴は、形成される鉄一炭素合金膜の炭素含有量が約1%程度と一定であるために使用範囲が限定され、また、高電流密度部分でヤケを生じやすいという欠点がある。

【0005】 鉄一炭素合金膜を幅広い用途に適用可能とするためには、各種の炭素含有量の皮膜を形成することが必要であり、このため、広い範囲の炭素含有量の皮膜を形成でき、しかも幅広い電流密度範囲で高電流効率で良好なめっき皮膜を形成し得る鉄一炭素合金電気めっき浴が望まれているのが現状である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記した如き従来技術の課題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、鉄塩とともに、炭素数2以上の脂肪族モノカルボン酸及び水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有するめっき浴、又はこれに還元剤を添加しためっき浴を使用することにより、平滑で高硬度の鉄一炭素合金膜が、幅広い電流密度範囲において高電流効率で得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は、

(i) (a) 鉄塩、並びに (b) 炭素数2以上の脂肪族モノカルボン酸、及び水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸から選ばれた少なくとも一種の化合物、を含有する水溶液からなることを特徴とする鉄一炭素合金電気めっき浴、並びに
 (ii) (a) 鉄塩、(b) 炭素数2以上の脂肪族モノカルボン酸、及び水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸から選ばれた少なくとも一種の化合物、並びに (c) 還元剤、を含有する水溶液からなることを特徴とする鉄一炭素合金電気めっき浴を提供するものである。

【0008】 本発明のめっき浴に配合する鉄塩は、特に限定的ではなく、通常の水溶性の二価の鉄塩であればよい。この様な鉄塩の具体例としては、硫酸第一鉄、塩化第一鉄、スルファミン酸第一鉄等を挙げることができる。配合量は、鉄分換算で、5~70g/1程度とすればよい。

【0009】 本発明のめっき浴では、添加剤として、炭素数2以上の脂肪族モノカルボン酸、及び水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸から選ばれた少なくとも一種の化合物を配合する。これらの化合物を配合することにより、広範囲の電流密度で、良好な外観を有する平滑なHv 700以上の高硬度の鉄一炭素合金膜を得ることが可能となる。配合量は、1.5~30g/1程度とすればよい。

【0010】 炭素数2以上の脂肪族モノカルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸等を例示できる。水酸基を一つ含むか又は含まない脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸等を挙げることができる。これらの添加剤に代えて、炭素数1の脂肪族モノカルボン酸であるギ酸、又は水酸基を含む脂肪族モノカルボン酸であるグリコール酸、乳酸等を添加する場合には、電析膜中にほとんど炭素が共析しない。また、複数の水酸基を含む脂肪族ジカルボン酸である酒石酸を添加する場合には、約1A/dm²付近の電流密度で、析出皮膜にヤケを生じ、使用できる電流密度が非常に狭い範囲に限定される。

【0011】 本発明のめっき浴では、上記した成分に加

3

えて、更に還元剤を添加することができる。還元剤としては、例えば、L-アスコルビン酸、5, 6-オーシクロヘキシリデンアスコルビン酸、没食子酸、ヒドラジン等のレダクトン、亜硫酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム等の低級酸化物等を挙げることができる。本発明めっき浴では、還元剤は、 Fe^{3+} イオンの生成を抑えて安定した連続作業を行うために有用であり、また、コハク酸、マレイン酸、フマル酸等を配合しためっき浴では、めっき皮膜の外観を向上させる働きもする。また、還元剤としてL-アスコルビン酸を用いる場合には、添加剤成分としてグルタル酸を用いためっき浴を除いて、皮膜中の炭素含有量を増加させることができる。還元剤の添加量は0.1~15g/1程度とすれば良い。

【0012】本発明のめっき浴を用いて、鉄-炭素合金めっきを行なうには、通常の電気めっき法がいずれも採用でき、例えば、浴温25~80℃程度、陰極電流密度0.1~10A/dm²程度の条件下で、無攪拌又は機械攪拌下に電気めっきを行なえばよい。この際の陽極としては、通常の鉄電気めっきに用いられるものをいずれも使用でき、例えば、陽極として鉄鋼を用いた場合には、溶解が均一で、めっき液の組成がほぼ安定に保たれる。また、カーボン、白金めっきチタン等の不溶性陽極

4

を使用した場合には、鉄塩および消費されたカルボン酸を補給することによって連続作業が可能となる。

【0013】本発明では、被めっき物としては特に限定されず、通常電気めっきが可能なものであれば、いずれも使用できる。

【0014】被めっき物には、上記電気めっきを行なう前に常法に従って、バフ研磨、脱脂、希酸浸漬等の通常の前処理を施してもよい。また、めっき後には水洗、湯洗、乾燥等の通常行われている操作を行なってもよい。

10 【0015】

【発明の効果】本発明の鉄-炭素合金電気めっき浴によれば、良好な外観で平滑な高硬度鉄-炭素合金めっき皮膜を、幅広い電流密度範囲において充分な電流効率で得ることができる。

【0016】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明の特徴をより一層明らかにする。

【0017】実施例1~14及び比較例1~6

下記表1に記載のめっき浴（各成分の添加量はすべてg/1）を調製した。鉄塩の項で括弧内に示した数値は、20 鉄分換算値である。

【0018】

表1

実施例

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 硫酸第一鉄 | 200(36) | 200(36) | 200(36) | 200(36) | 200(36) |
| リンゴ酸 | 7.7 | 7.7 | - | - | - |
| コハク酸 | - | - | 6.7 | 6.7 | - |
| マレイン酸 | - | - | - | - | 6.6 |
| L-アスコルビン酸 | - | 3.0 | - | 3.0 | - |

実施例

| | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 硫酸第一鉄 | 200(36) | 200(36) | 200(36) | 200(36) | - |
| 塩化第一鉄 | - | - | - | - | 150(36) |
| リンゴ酸 | - | 3.9 | 3.9 | - | 7.7 |
| コハク酸 | - | 3.4 | - | - | - |
| マレイン酸 | 6.6 | - | 3.3 | - | - |
| プロピオン酸 | - | - | - | 4.2 | - |
| L-アスコルビン酸 | 3.0 | - | - | - | - |

実施例

| | 11 | 12 | 13 | 14 | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|
| 硫酸第一鉄 | 40 (7. 2) | 40 (7. 2) | 40 (7. 2) | 40 (7. 2) | |
| 40 (7. 2) | | | | | |
| リンゴ酸 | 0. 77 | - | - | - | |
| コハク酸 | - | 0.67 | - | - | |
| マレイン酸 | - | - | 0.66 | - | |
| プロピオン酸 | - | - | - | 0.42 | |

比較例

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 硫酸第一鉄 | 200(36) | 200(36) | 278(50) | 40(7.2) | 40(7.2) | 40(7.2) |

| | 5 | 6 |
|---------|-----|-----|
| ギ酸 | 2.6 | - |
| 酒石酸 | - | 8.6 |
| クエン酸 | - | 100 |
| 塩化ナトリウム | - | 50 |

これらのめっき浴を用いて、陰極に銅板、陽極に鉄板を使用し、陰極電流密度 1.0 A/dm^2 、浴温度 50

*皮膜の電流効率、炭素含有量、硬度及び外観を表2に示す。

℃、無攪拌の条件でめっきを行なった。得られためっき*

【0019】

表2

| 実施例 | | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 電流効率 (%) | 71 | 78 | 73 | 63 | 62 | 59 | 68 |
| 炭素含有率 (%) | 0.8 | 0.9 | 0.6 | 0.8 | 0.6 | 0.8 | 0.7 |
| 硬度 (VHN) | 780 | 810 | 700 | 770 | 720 | 790 | 750 |
| 外 観 | 光沢 |
| 実施例 | | | | | | | |
| | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 電流効率 (%) | 70 | 48 | 65 | 90 | 83 | 88 | 96 |
| 炭素含有率 (%) | 0.7 | 0.5 | 0.8 | 0.6 | 0.6 | 0.4 | 0.6 |
| 硬度 (VHN) | 760 | 700 | 790 | 720 | 700 | 600 | 700 |
| 外 観 | 光沢 |
| 比較例 | | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 電流効率 (%) | 71 | 23 | 1 | 86 | 108 | 85 | |
| 炭素含有率 (%) | 0.0 | 3.5 | 0.2 | 0.0 | 2.7 | 0.0 | |
| 硬度 (VHN) | 380 | - | 450 | 370 | - | 370 | |
| 外 観 | 無光沢 | ヤケ | 光沢 | 無光沢 | ヤケ | 無光沢 | |

また、同一組成、同一条件でのハルセル試験で得られた

【0020】

光沢皮膜の電流密度範囲を表3に示す。

表3

光沢皮膜が得られる電流密度範囲 (A/dm^2)

| | |
|-------|-------------|
| 実施例 1 | 0. 1 ~ 10 |
| 2 | 0. 1 ~ 8 |
| 3 | 0. 1 ~ 10 |
| 4 | 0. 1 ~ 8 |
| 5 | 0. 1 ~ 10 |
| 6 | 0. 1 ~ 8 |
| 7 | 0. 1 ~ 10 |
| 8 | 0. 1 ~ 10 |
| 9 | 0. 1 ~ 10 |
| 10 | 0. 1 ~ 10 |
| 11 | 0. 1 ~ 3. 5 |
| 12 | 0. 1 ~ 3. 0 |
| 13 | 0. 1 ~ 3. 0 |
| 14 | 0. 1 ~ 3. 0 |
| 比較例 1 | なし (無光沢) |
| 2 | 0. 1 ~ 1. 0 |
| 3 | 0. 1 ~ 10 |
| 4 | なし (無光沢) |
| 5 | 0. 1 ~ 0. 5 |
| 6 | なし (無光沢) |

以上の結果より、本発明のめっき浴によれば、平滑で高硬度の鉄-炭素合金膜が、幅広い電流密度で得られることが判る。

フロントページの続き

(71) 出願人 000238164

扶桑化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目3番10号

(72) 発明者 伊▲崎▼ 昌伸

奈良県北▲葛▼城郡河合町久美ヶ丘1丁目
4番地1

(72) 発明者 藤原 裕

大阪府大阪市北区長柄東1丁目2-12-
407

(72) 発明者 榎本 英彦

大阪府大阪市阿倍野区天王寺町北3-5-

25-706

(72) 発明者 中永 陽

大阪府大阪市東住吉区山坂1丁目18番13号

(72) 発明者 白石 俊訓

大阪府豊中市西泉丘2丁目744 ハイロイ
ヤルB119

(72) 発明者 小見 崇

大阪府岸和田市南上町1-36-24

THIS PAGE BLANK (USPTO)